

# 日光男体山山頂祭祀遺跡出土鉄器の保存処置受託研究報告第27号

著者	樋口 清治, 岩崎 友吉
雑誌名	保存科学
号	7
ページ	61-68
発行年	1971-03-29
URL	<a href="http://id.nii.ac.jp/1440/00003231/">http://id.nii.ac.jp/1440/00003231/</a>



# 日光男体山山頂祭祀遺跡出土鉄器の保存処置

受託研究報告 第 27 号

樋口 清治・岩崎 友吉

## 1. はじめに

男体山は関東平野の北につらなる日光連山に属し、この祭祀遺跡は標高 2484 m の山頂にあって、遺物は旧火山の絶壁上の露岩の間隙や凹みや熔岩上から発掘されている。昭和 34 年 7 月に日光二荒山神社が斎藤忠博士を団長とする調査団に委嘱しておこなった発掘調査では、鏡鑑、銅印、錫杖、独鈷杵、三鈷杵、三鈷柄剣、羯磨、鏡、経筒、塔形合子、銅盤、銅花瓶、柄香炉、火打鎌、銅鈴、鉄鐸、御正体、鰐口、種子札、禪頂札、鉄剣、鉄鉾、二又鉾、鉄鏃、大刀、短刀、刀子、弯曲利器、刀装具、弓矢、兜鉢、鉄鐙、轡、農工具、玉類、古銭、飾金具、陶器、土器、鉄製馬形模造品、石帯、砥石、鉄製釘等が出土し、その多彩な種類と莫大な数量は驚くべきものである。これらの遺物は信仰上から奉獻されたものといわれ、その出土状況も熔岩上の地域に露呈したり、または少量の土砂に掩われて散乱していたり、露岩と露岩の巾 20~30 cm の間隙の中に 60~130 cm の深さに重複堆積し、或場合には堅い氷に封じこめられていたということである。遺物の年代も古くは奈良、平安朝より近くは江戸時代のものにまで及ぶとされている。これら遺物の資料的価値は学問上からも高く評価され、一部は重要文化財に指定され昭和 37 年に中禅寺湖畔の二荒山神社中宮祠宝物館に収蔵された。しかしその後これら遺物のうち、鉄製品に限って錆の進行により保存状態が急速に悪化したので、昭和 39 年 4 月に二荒山神社から東京国立文化財研究所に保存処置の依頼があり、われわれが現地におもむいて応急的保存処置をおこなった。このときは出張期間の関係上鉄器全体を処置することはできず、鉄製錫杖、兜、轡、鉄製馬形の他、火打鎌、鉄鈴、鉄鐸、鉄剣、短刀等の一部等約 45 点だけを処置した。処置方法は鉄製品を 1~2 時間赤外線ランプで加熱して乾燥してから、直ちに変性アクリル樹脂（メチルメタクリレートとメチルアクリレートの 1:1 の共重合体）の約 15% トルエン溶液に 3~12 時間浸漬してからとりだし常温で乾燥した。乾燥後表面に残った樹脂光沢は、筆を用いてトルエンでふきとり、折れた箇所は主としてエポキシ樹脂で点接着を行い整形した。

また兜、鐙等比較的形状の大なるものは、浸漬するに十分な樹脂がなかったため、赤外線乾燥の後アクリル樹脂溶液を繰り返し塗布含浸するにとどめた。このような応急処置をおこなった結果は、その後の保存状態も比較的良好な状態を保ったので、神社側から引き続き未処置の鉄器にも同様の処置の実施を望まれていた。

われわれは当化学研究室において更に有効な処置について研究を続け、昭和 39 年秋に千葉県松戸市立公民会館資料室の腐蝕して崩壊した鹿角柄刀子を、アクリル樹脂溶液の減圧含浸による強化復原処置を試み好結果を得た。また後にわが国から韓国に返還された環頭大刀も返還前に同様の処置をおこない成功した。次に文化庁所有の徳島市恵解山古墳出土の大刀等に減圧含浸をおこなっている際に、鉄器の表面に和紙を密着させて厚く包装して含浸すれば、処置後

の表面の樹脂光沢を減ずることができることを発見した。この紙で包装したままアクリル樹脂溶液の減圧含浸をする方法は、宮崎県立博物館、奈良国立文化財研究所平城宮跡発掘調査部をはじめ次第に普及するようになった。

以上のような過程を経て昭和 43 年 12 月頃かねて懸案になっていた男体山山頂出土の未処置の鉄器を一括した保存処置を、受託研究として昭和 43, 44 両年度に亘り当保存科学部アトリエに於て実施した。処置した件数は 1,302 点の多きに達しているため、これら鉄器の箇々については触れる暇がないので問題点だけをあげ総括的に論述することにする。

## 2. 出土鉄器の錆と保存状態についての考察

考古学上の出土鉄器の錆の状態は多種多様であるが、埋没されていた期間の長短には余り関係がなく、保存環境に支配されるようである。殆んど原形に近い状態で発掘されることもあり、全体が錆の塊りとなって出土することもあるが、概して全面が錆に覆れている場合が多い。出土後の保存状態も、出土した時点において状態がよく異状がなかったものが収蔵庫に入れておいて 1~2 年すると錆による腐蝕のため崩壊し、実測ならびに陳列が不可能になるようなことがしばしばあった。また特別な注意を払わずに陳列または収蔵していても異状をきたさない出土鉄器も多い。これらの現象は、鉄の材質の相違によるほか環境（水と酸素）による錆の生成過程の相違が大きな要素となっていると考える方が妥当であろう。

錆<sup>1)</sup>は鉄器表面に生成せるものであるが、それが層状に全表面を被覆する場合、この層の緻密さは、その後における鉄製品の錆の生成に大きく影響する。鉄器表面を被覆して生ずる錆の層が最初は粗鬆であって環境からの影響が断たれず、更に錆が進むが、その厚さを増すとともに錆の被覆層が緻密化すれば水、酸素等との作用は次第に阻止され緩慢になる。錆そのものは環境に対して安定であっても、その質がいつまでも粗鬆或は多孔質であれば、これをとりまく環境の諸因子と鉄との作用はたえず進行し、遂には全体が錆の塊りになってしまう。このように土中に埋蔵されている鉄器の保存状態のよしあしは、錆が粗鬆であるか緻密であるかにより決定され、その錆は主として水と酸素の作用により生成されるが、土壌の化学的性質ももちろん影響を与えらると思はれる。

## 3. 男体山出土鉄器の保存状況

この男体山出土の鉄器は赤褐色の錆又は黒褐色の比較的厚い錆の層で全面が覆われていたが、原形がわからなくなるほど錆の進行は見られず、発掘されるまではその環境においてむしろ安定した状態であったものと推測された。

この鉄器が発掘後 1~2 年にして何故形状がわからなくなるほど保存状態が悪化したかは興味ある問題であり、これを正しく理解することこそ保存処置に必要なことと思はれるが、遺憾ながら現在のところ完全な説明を与えることはできない。しかし、今回は男体山出土鉄器の錆に関し保存処理以前に非破壊分析を江本義理主任研究官に担当してもらい後考をまつことにした。（同研究官報告参照本誌 81 頁）現在までのわれわれの推論では、鉄器の表面を被覆している錆の層の亀裂、剝離などにより部分的に鉄の素地が露出し、ここに水、酸素などが作用する

ことによる局部的腐蝕<sup>2)</sup>であろうと考えている。発掘後空气中に保存しているうち保存状態が悪くなった鉄器を観察するとその全面に腐蝕が進行するのではなく、多くの場合錆の層の下側、つまり錆の層と鉄との接触面から内部に喰いこむように腐蝕して行き、ついでは錆層が脱落したり、亀裂の奥の方から腐蝕して崩れるようである。このように部分的に腐蝕が進行する現象を一般には局部的腐蝕といい電池としての作用によるものとされている。土中しているという環境で一つの平衡状態に近い状態にあった鉄器は、発掘によってその平衡状態が破られ、表面を覆っていた錆の層に傷がついたり、また乾燥するにしたがって鉄の素地から錆の層が剥れる等の事態があらたに生ずることが想像される。このとき完全に乾燥した状態であれば問題はないが、室内にあっても湿度が高い状態では温度が下がれば鉄器に結露することは充分あり得ることである。その場合水が錆の層の傷口から侵入すると、錆の層の下鉄は再び錆びはじめるであろう。しかし普通の錆方であればそれほど急激に腐蝕が進行することはないが、水が電解質の塩類などを溶存していればここに局部的に電池を構成し、錆の層が陰極になり、鉄は陽極となって水中に溶出し腐蝕は急速に進行する可能性が考えられる。ここで電解質として働く塩は水酸化第1鉄および土壌中の水溶性塩類などが考えられる。

この男体山出土の鉄器は発掘後紙を敷いた木箱に入れられ、比較的多量の気化性防錆剤が入れてあったが、容器は密閉性に欠けていたため空気が自由に出入する状態で保存されていた。しかし保存後1～2年にして錆が急速に進み、厚い錆の層が剥れ落ち、その後更に腐蝕して崩れたり、折損し易いような状態になり、移動することも、手を触れることも危険な状態であった。しかもこれを保存していた建物は中禅寺湖の湖畔にあり、多湿な状態の時結露する水が悪い影響を与えたものと考えられた。

#### 4. 保 存 処 置

出土鉄器の保存処置は、防錆、強化、復原の三つに分類できる。防錆処置は出土直後から必要であり、まず乾燥状態に保つことが大切で、密閉容器にシリカゲルのような乾燥剤を入れて保存すればよい。気化性防錆剤はこの乾燥処置に併用する補助程度に考えるのが、この男体山出土鉄器の保存状態からみても安全であろう。今回の場合のように保存中に腐蝕が進行すると、脆弱化して折れたり崩れたりするので、強化の処置が防錆とともに必要になってくる。腐蝕が更に進み鉄器が形状不明の状態にまで崩れてしまうと、防錆、強化の他に復原処置が必要となることもあり、これには考古学者の参加がなくてはできない場合がある。しかし今回の処置ではこのような復原処置を必要としない程度であったので、専ら防錆、強化の処置だけであった。但し既に剥落し、または処置中に剥落した錆の層や錆瘤のうち、明らかに不要と認められたものは取り除いたが、附着している錆の層や錆瘤はそのままにして処置した。

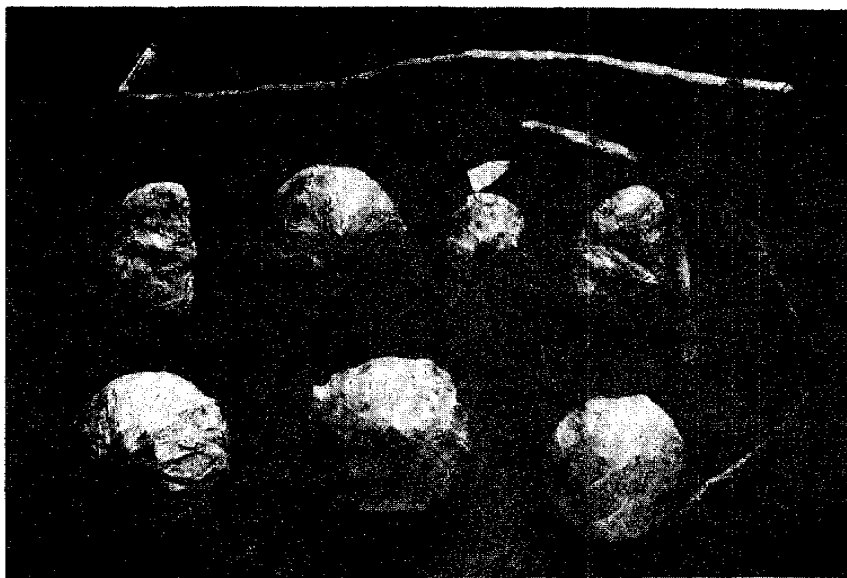
保存処置を単に防錆、強化処置のみに限って考えるならば鉄器を完全に乾燥してから無色透明の合成樹脂で厚く被覆することで、完全に水を遮断して防錆と強化の目的を充分達することができる。しかしこの場合、たとえ樹脂が完全に無色透明であっても、その屈折率は空気のそれより高く、光の反射、吸収等が未処置の場合と著しく異なり、当然の結果として表面に樹脂光沢を生じ、文化財としての価値を失なわないまでも減少することになる。この外観の樹脂光沢を押さえるため樹脂濃度を低くすると、樹脂膜にピンホールを生じるので水の侵入を防ぐことはできず、また強化の目的も達せられない。ここで再び錆化した鉄器の状態を考えてみると、

既に述べた如く腐蝕の進行している箇所は表面（錆化面）ではなく、錆の層の下側および亀裂の深部などであり、樹脂処置はかかる箇所にこそ必要なので、安定化した錆そのものを樹脂で被覆することよりもはるかに重要である。保存中に腐蝕が進行するのは、保護層として存在した錆の層が損傷されたためとすれば、その傷だけを樹脂で塞ぎ、また粗鬆な錆の層の微細な間隙だけに樹脂を注入して強化し、表面に樹脂を残留させないようにすれば理想的に防錆と強化の目的を達成できると思はれる。錆の層の間隙や亀裂の深部まで、比較的粘度の高い高濃度の合成樹脂溶液を滲透させるのには、減圧含浸が最適であり、また合成樹脂としては無色透明で可燃性を有し、耐候性のよいアクリル系樹脂が適しているが、問題は処置後に錆の表面に残留する樹脂の除去である。減圧含浸後適当な状態まで乾かしてから、表面に残留する樹脂層を溶剤を用いて筆で洗い落す場合、少量の溶剤では樹脂が溶解せず、また溶剤を多量に用いると内部に滲透した樹脂まで溶出するおそれがあるので、この作業はなかなか困難である。

今回の男体山出土鉄器の保存処置にはこの点を改良して紙、または濾過綿包装減圧含浸法とも云うべき方法を採用した。この方法は鉄器の表面を和紙または濾過綿（東洋濾紙、濾過綿 No. 82）で厚く包み込み、そのまま減圧含浸をおこなって乾燥する。すると鉄器表面に残留する樹脂溶液は乾燥するに従って、表面を厚く覆った和紙または濾過綿の層に吸収されてしまい鉄器表面には光沢を生ずるような樹脂の被覆は残らない。また表面の和紙や濾過綿の層に接していない亀裂の奥の方や、錆の層の裏側には樹脂が残留するので、鉄器の表面には光沢を残さずに脆弱化した箇所を強化することができる。

## 5. 実際上の処置操作

次に実際上の処置操作について述べる。まず始めにおこなったのは、薄美濃紙を水で湿めし



図—1 樹脂含浸前に和紙で包んだところ

ながら鉄器表面になじませるように刷毛で押えて幾重にも貼りつける（図—1）。紙は6~8枚位重ねて厚くすることが必要であり、薄いと樹脂処置後乾燥したとき鉄器に接着して剥れにくくなる。この薄美濃紙の代りに濾過綿 No. 82 を水で湿して薄く剥して使用することは奈良国立文化財研究所平城宮跡発掘調査部の沢田技官がおこなっ

たもので、薄美濃紙より価格も安く具合がよい。われわれもこの男体山出土鉄器の半数近くに濾過綿を使用した。しかし余り紙や濾過綿を厚く重ね過ぎると、この層の溶液を吸収する力が強くなり過ぎて鉄器の間隙や亀裂の内部に入っている樹脂まで吸いだして鉄器に残留する樹脂

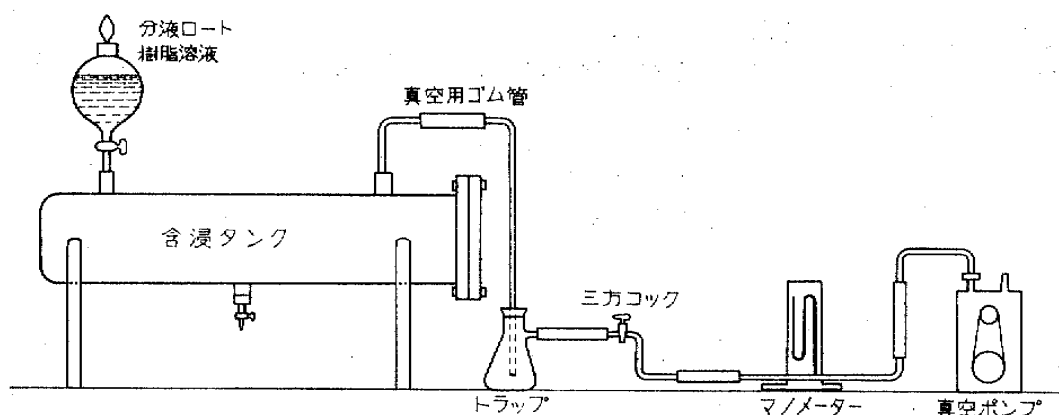


図-2 減圧含浸装置略図

の量が少なくなるから経験的に適当な厚さを決めなければならない。紙または濾過綿で包み終

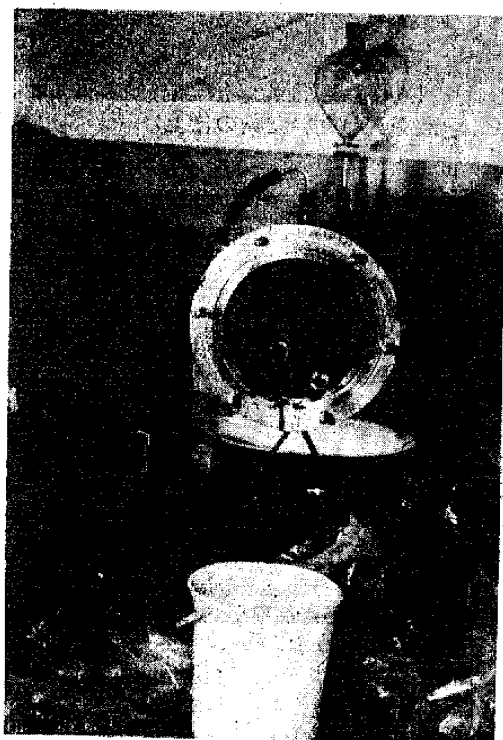


図-3 減圧含浸終了後樹脂溶液を抜き、タンクの蓋を開いたところ



図-4 減圧含浸終了後の乾燥状況



図-5 乾燥後包装を切り開いたところ

ったら電気乾燥器または赤外線電球で急速に乾燥する。乾燥後包装したまま真空デシケーター或は減圧含浸槽の中に入れ、真空ポンプで約 10~20 mm/Hg まで減圧する (図-2)。約 1 時間減圧を続けてから真空ポンプの連結コックを閉じ、分液ロートのコックを開いて約 30% のアクリル樹脂溶液を、鉄器が液面下にかくれるまで注入する。すると槽の内部は溶剤の蒸発により沸騰状態になるが、この沸騰がおさまるのをまって、空気を導入し 1 気圧にして約 1 夜放置して充分樹脂液を含浸させる (図-3)。今回使用したアクリル樹脂はロームアンドハース社のパラロイド B48 をキシレンで希釈したものである。含浸槽からとりだした鉄器は、常温で 2~3 日乾燥する (図-4)。

このときは鉄器を平らに置くよりも、立てかけて置くと過剰の樹脂液が流下し取り除かれて具合がよい、また室温の高い夏にはポリエチレンシートなどで覆って溶剤の蒸発をおさえながら、ゆっくり乾燥すると後の結果がよい。適当に乾燥したところで表面の紙または濾過綿を鋭利な刃物で切開してとり除く。このときは紙または濾過綿の層は、樹脂で完全に固まっているが可撓性があり、この層と鉄器の表面に僅かながら間隙を生じているので剝離することは容易である(図-5)。

鉄器の表面に著しく凹凸があって、紙または濾過綿がよくなじまず、紙の層と表面に大きな間隙を生じたときは凹部に樹脂光沢が残ることがある。このようなときは後で筆にキシレンを含ませて丁寧に光沢を消す必要がある(図-6)。処置中に剥れた断片で必要なものは、ツェボンラック(セルロイドを酢酸アミール、アセトンで溶かした接着剤)で接着し、また接着強度を特に要する箇所はエポキシ樹脂で接着した。以上のような保存処置をした鉄器は、全体的に少し黒ずむ傾向があったが、外観上樹脂光沢は殆んどなく、普通の取り扱いに充分耐えるだけの程度に強化することができた(図-7, 8)。

この処置による鉄器が吸収した樹脂量について検討した結果は次のとおりである。処置前の重量と処置後の重量の差が、吸収された樹脂量であり夫々の状態で異なることは当然であるが、実測の結果では意外にも重量減になる例が少なからずあった。これは樹脂含浸後紙を剥すとき多少の錆が紙に附着して除かれることにもよるが、樹脂含浸前に加熱したり、減圧下におかれたとき、鉄器自体に吸着していた水分が失なわれ、また錆の脱水反応が進行することによる重量減と考えられた。そこで剥落していた錆の層だけを完全に乾燥してから重量を測定し、同じように濾過綿に包み樹脂含浸したもので実験したところ、処置前の重量に対して1.7~1.8%の増加であった。この量は予想よりかなり低い値であるが、錆の層は相当強化されているので、



図-6 包装を凡り開いた後の仕上げ



図-7 処置前

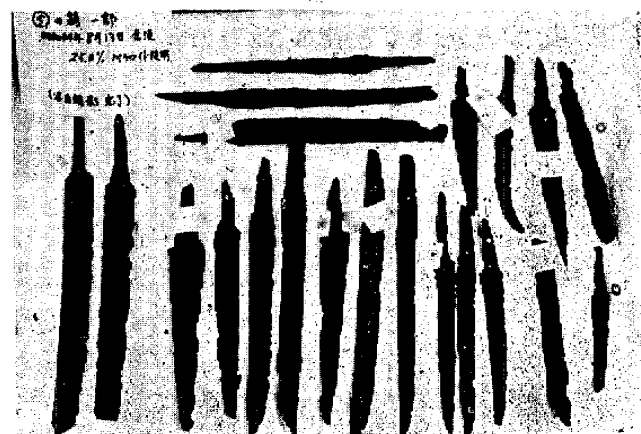


図-8 処置後(図-7 と同一物但し配置が異なる)

錆の粒子相互の間には樹脂による接着効果が充分あがっているものと思われる。

## 6. む す び

以上述べたようにこの男体山出土鉄器は、包装減圧含浸法により樹脂光沢を残さずに強化することに成功した。しかしこの処置は樹脂そのものに防錆効果があるのではなく、粗鬆な錆の空隙、亀裂などを樹脂で充填して水、酸素の侵入をできるだけ防ぐようにしたもので、完全に鉄器を樹脂で被覆した状態ではない。また錆の層が全部完全に  $\text{FeO} \cdot y \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  の安定した状態であるとは考えられず、一部は未だ酸化が進み得る状態であるとすれば、将来再び亀裂、剝離を生ずる可能性はある。故にこの処置によって錆び難い状態になったとはいえ、保管上乾燥状態を保つように充分留意する必要がある。

今回処置した鉄器は 1,302 点であるが、男体山出土鉄器のうち特に資料的価値の高い重要なものは、昭和 39 年秋に応急的処置をただけのままになっており、今後の状況によっては再び本格的に処置を要するものがでてくるかも知れない。

出土鉄器の保存処置は未だ解決を要する問題は多い。例えば錆とりする必要があるとき、如何なる化学的処置が適当であるか、欠失部の補填を要する場合に何がよいか、また樹脂と防錆剤との併用の問題等今後の研究を待つことが多々ある。われわれも今後も引き続き出土鉄器の保存について更に研究を進め、処置方法の進歩、改良を計る所存である。

終りに、本保存処置を援助して戴いた上智大学院史学科の小林康宏君に厚く謝意を表する次第である。

## 文 献

- 1) 山本洋一著 錆

## Résumé

Seiji HIGUCHI and Tomokichi IWASAKI:

Conservation of Iron Objects Unearthed on the Summit of Mt. Nantai, Nikkō

More than 1,300 iron objects, ranging from the Archaic to Medieval Ages, were unearthed in 1959 on the summit Mt. Nantai. While they were kept in the museum at the foot of the mountain, rust on them progressed, causing them to be disfigured. For prevention of rust and for reinforcement, we treated them in 1964 with vacuum infiltration of xylen solution (ca. 30%) of acrylic resin. Before treatment the iron objects were wrapped thickly with Japanese paper or pulp for the purpose of lessening the gloss caused by the resin remaining on the surface. When this wrapping layer of paper or pulp was of adequate thickness, the resin on the surface of the



objects was absorbed gradually into it during, the the course of drying, so that the layer could be removed easily without adhering to the iron surface. The interstices in the iron base as well as in the rust could be filled in with the necessary amount of resin for reinforcement. We, thus, were able to satisfy the dual prposes of preventing rust and reinforcing without causing gloss of the resin.